

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



REC'D 28 AUG 2003	
WIPO	PCT

## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 102 35 573.8

**Anmeldetag:** 3. August 2002

**Anmelder/Inhaber:** Clariant GmbH, Frankfurt am Main/DE

**Bezeichnung:** Pigmentzubereitungen auf Basis von Diketopyrrolo-  
pyrrolpigmenten zum verzugsfreien Pigmentieren von  
teilkristallinen Kunststoffen

**IPC:** C 09 B 67/22

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-  
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 11. Juni 2003  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

Holb

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

## Beschreibung

5

Pigmentzubereitungen auf Basis von Diketopyrrolopyrrolpigmenten zum verzugsfreien Pigmentieren von teilkristallinen Kunststoffen

10 Die Erfindung betrifft Pigmentpräparationen auf Basis von Diketopyrrolopyrrolpigmenten mit von Diketopyrrolopyrrol abgeleiteten Pigmentdispergatoren zum Einfärben von hochmolekularem Material, besonders zum verzugsfreien Pigmentieren von teilkristallinen Kunststoffen, insbesondere Polyolefinen.

15 Bei der Einfärbung von teilkristallinen Kunststoffen mit organischen Pigmenten treten häufig Störungen im Material auf, die als Verzugserscheinungen bezeichnet werden. Die Pigmentierung großvolumiger Spritzgussteile, insbesondere solcher aus Polyethylen, führt zu Verformungen, Schrumpfungen und Rissbildungen (innere Spannungen), die je nach Anwendungsgebiet die eingefärbten Artikel unbrauchbar  
20 machen. Beispielsweise ist bei Flaschenkästen aufgrund von Deformation mit dem Verlust der Stapelbarkeit zu rechnen.

25 Diese Nachteile beziehen sich auf die Mehrzahl organischer Pigmente, während sich die anorganischen Pigmente und eine Minderzahl von organischen Pigmenten neutral verhalten. Es wird angenommen, daß Pigmente bei der Erstarrung der Polymerschmelze als Nukleierungszentren wirken und so zu einem zum Verzug neigenden Polymer führen.

30 Neben Verzugsfreiheit werden bei der Verwendung von Pigmenten zum Färben von Kunststoffen hohe Anforderungen an die anwendungstechnischen Eigenschaften der Pigmente gestellt, wie gute Dispergierbarkeit, hohe Farbstärke, reine Farbtöne von hohem Chroma, hohe Temperaturechtheit, gute Ausblutechtheit und gute Licht- und Wetterechtheiten. Wünschenswert ist außerdem, wenn sich die Einsetzbarkeit der Pigmente nicht auf ein System beschränkt, sondern eine möglichst universelle

Einsetzbarkeit gegeben ist. So sollen die Pigmente auch für nicht teilkristalline Kunststoffe und auch zum Färben von anderen hochmolekularen organischen Materialien geeignet sein, und beispielsweise auch in Lack- oder Drucksystemen eingesetzt werden können, wo noch andere Anforderungen gestellt werden, wie  
5 beispielsweise niedrige Viskosität der Anreibungsformulierungen oder der fertigen Druck- und Lackfarben, gute Flockungsstabilität, Lösemittel- und Überlackierechtheiten, hoher Glanz, im Falle von Metalllackierungen hohe Transparenz.

10 Es sind bereits verschiedene Methoden vorgeschlagen worden, um dem Verzugsproblem entgegenzuwirken. Zu verzugsfreien Pigmenten gelangt man gemäß US 4 880 472 durch mit Siliciumdioxid oder Aluminiumoxid beschichtete Pigmente, gemäß EP 0 296 107 durch ethylcelluloseüberzogene Pigmente, gemäß EP 0 466 646 durch mit polaren Polymeren beschichtete Pigmente, gemäß DE 42  
15 14 868 durch ternäre Pigmentzubereitungen aus Basispigment, durch Sulfonsäure- oder Alkalimetallsulfonatgruppen modifiziertes organisches Pigment und polymerem Ammoniumsalz, gemäß DE 43 13 090 durch organische Pigmente, die einem Niedertemperaturplasma ausgesetzt wurden, gemäß EP 659840 durch Beschichtung des Pigments mit Phosphatkomplexen und gemäß EP 952 183 durch  
20 Einsatz von langkettig substituierten Diketopyrrolopyrrolen. Die DE 199 58 181 offenbart mit Sulfonamidgruppen substituierte 3,6-bis-([1,1'-biphenyl]-4-yl)-2,5-dihydro-pyrrolo(3,4-c)pyrrol-1,4-dione als Pigmentdispergatoren.

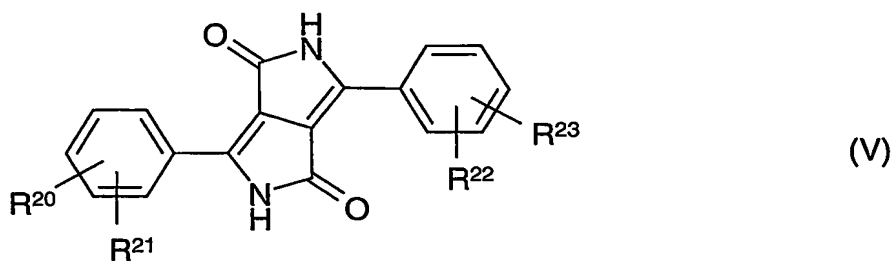
25 Diese Methoden genügen jedoch nicht immer den heutigen Anforderungen an die oben beschriebenen anwendungstechnischen Eigenschaften. Es bestand die Aufgabe, neue Wege zum verzugsfreien Einfärben von teilkristallinen Kunststoffen mit Diketopyrrolopyrrolpigmenten zu finden.

30 Es wurde gefunden, daß die Aufgabe überraschenderweise durch eine nachstehend beschriebene neue Pigmentzubereitung gelöst wird.

---

Gegenstand der Erfindung ist eine Pigmentzubereitung, gekennzeichnet durch einen Gehalt an

- a) mindestens einem Diketopyrrolopyrrolpigment der Formel (V) als Basispigment,



5

worin

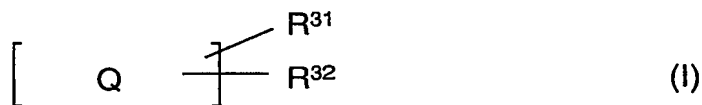
$R^{20}$ ,  $R^{21}$ ,  $R^{22}$  und  $R^{23}$  unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, wie beispielsweise Chlor oder Brom,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl, wie beispielsweise Methyl, Ethyl oder tert.-Butyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy, wie beispielsweise Methoxy, Cyano oder Phenyl bedeuten;

10

und

- b) mindestens einem Pigmentdispergator der Formel (I),

15

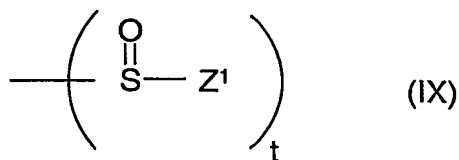
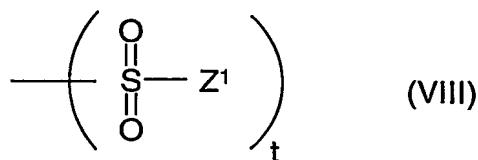
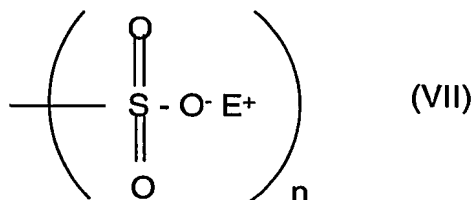
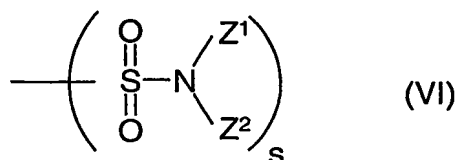


worin

$R^{31}$  einen Rest der Formel (VI), (VIII) oder (IX) darstellt,  
 $R^{32}$  einen Rest der Formel (VII) darstellt,

20

5



s oder t eine Zahl von 0,1 bis 4,0 darstellen,

n eine Zahl von 0 bis 2 darstellt, mit der Maßgabe, daß n die Zahl 0 darstellt,

10 wenn R<sup>31</sup> einen Rest der Formel (VIII) oder (IX) darstellt,

E<sup>+</sup> H<sup>+</sup> oder das Äquivalent M<sup>m+</sup>/m eines Metallkations M<sup>m+</sup> aus der 1. bis 5.

Hauptgruppe oder aus der 1. oder 2. oder der 4. bis 8. Nebengruppe des

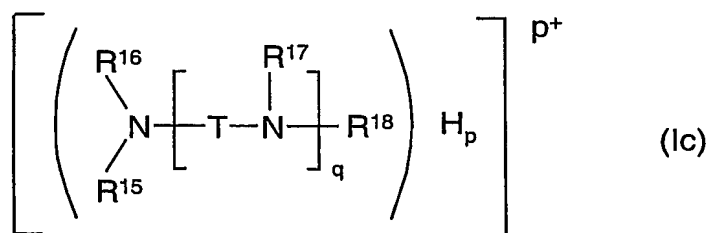
Periodensystems der chemischen Elemente bezeichnet, wobei m eine der

15 Zahlen 1, 2 oder 3 ist, wie z.B. Li<sup>1+</sup>, Na<sup>1+</sup>, K<sup>1+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>,

Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup> oder Fe<sup>3+</sup>; ein Ammoniumion

N<sup>+</sup>R<sup>9</sup>R<sup>10</sup>R<sup>11</sup>R<sup>12</sup>, wobei die Substituenten R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup> und R<sup>12</sup> unabhängig

- voneinander jeweils ein Wasserstoffatom, C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>-Alkenyl, C<sub>5</sub>-C<sub>30</sub>-Cycloalkyl, Phenyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-Alkyl-phenyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl-phenyl, beispielsweise Benzyl, oder eine (Poly)alkylenoxy-gruppe der Formel -[CH(R<sup>80</sup>)-CH(R<sup>80</sup>)-O]<sub>k</sub>-H sind, in der k eine Zahl von 1 bis 30 ist und die beiden Reste R<sup>80</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder, sofern k > 1 ist, eine Kombination davon bedeuten;
- 5 und worin als R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup>, und/oder R<sup>12</sup> ausgewiesenes Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Phenyl oder Alkylphenyl durch Amino, Hydroxy, und/oder Carboxy substituiert sein können;
- 10 oder wobei die Substituenten R<sup>9</sup> und R<sup>10</sup> zusammen mit dem quartären N-Atom ein fünf- bis siebengliedriges gesättigtes Ringsystem, das ggf. noch weitere Heteroatome aus der Gruppe O, S und N enthält, bilden können, z.B. vom Pyrrolidon-, Imidazolidin-, Hexamethylenimin-, Piperidin-, Piperazin- oder Morpholin-Typ;
- 15 oder wobei die Substituenten R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, und R<sup>11</sup> zusammen mit dem quartären N-Atom ein fünf- bis siebengliedriges aromatisches Ringsystem, das ggf. noch weitere Heteroatome aus der Gruppe O, S und N enthält und an dem ggf. zusätzliche Ringe ankondensiert sind, bilden können, z.B. vom Pyrrol-, Imidazol-, Pyridin-, Picolin-, Pyrazin-, Chinolin- oder Isochinolin-Typ;
- 20 oder worin E<sup>+</sup> ein Ammoniumion der Formel (Ic) definiert,



worin

- 25 R<sup>15</sup>, R<sup>16</sup>, R<sup>17</sup> und R<sup>18</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine (Poly)alkylenoxygruppe der Formel -[CH(R<sup>80</sup>)-CH(R<sup>80</sup>)-O]<sub>k</sub>-H bedeuten, in der k eine Zahl von 1 bis 30 ist und die beiden Reste R<sup>80</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder, sofern k > 1 ist, eine Kombination davon bedeuten;
- 30 q eine Zahl von 1 bis 10, vorzugsweise 1, 2, 3, 4 oder 5 ist;

- p eine Zahl von 1 bis 5, wobei  $p \leq q+1$  ist;  
T einen verzweigten oder unverzweigten  $C_2-C_6$ -Alkylrest bedeutet; oder worin T, wenn  $q > 1$  ist, auch eine Kombination von verzweigten oder unverzweigten  $C_2-C_6$ -Alkylresten sein kann;

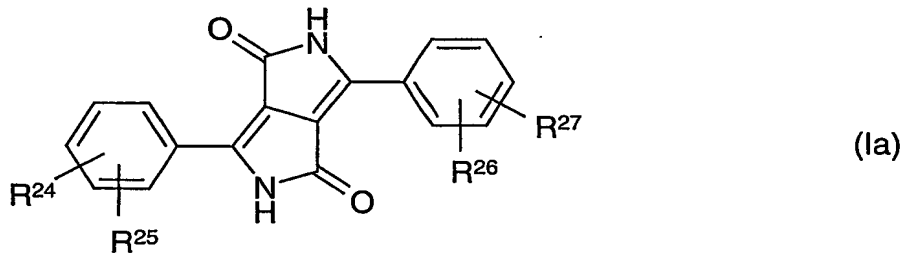
5

- $Z^1$  und  $Z^2$  gleich oder verschieden sind und Wasserstoff oder  $C_1-C_{30}$ -Alkyl- oder  $C_1-C_{30}$ -Alkenyl-Reste bedeuten, die linear oder verzweigt und unsubstituiert oder durch Halogen, Hydroxy, Hydroxycarbonyl oder  $C_1-C_6$ -Alkoxy substituiert sind, wobei der Alkenyl-Rest ein- oder mehrfach ungesättigt sein kann, mit der Maßgabe, daß  $Z^1$  und  $Z^2$  nicht gleichzeitig Wasserstoff bedeuten;

10

und

Q ein Rest einer Diketopyrrolopyrrolverbindung der Formel (Ia) ist,



15

worin  $R^{24}$ ,  $R^{25}$ ,  $R^{26}$  und  $R^{27}$  unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, wie beispielsweise Chlor oder Brom,  $C_1-C_4$ -Alkyl, wie beispielsweise Methyl, Ethyl oder tert.-Butyl,  $C_1-C_4$ -Alkoxy, wie beispielsweise Methoxy, oder Cyano bedeuten.

Von besonderem Interesse sind Pigmentdispergatoren der Formel (I) mit s oder t gleich 0,2 bis 3,0 und n gleich 0 bis 0,5, insbesondere Pigmentdispergatoren der Formel (I) mit s oder t gleich 0,5 bis 2,5 und n gleich 0 bis 0,2.

- 25 Von besonderem Interesse sind weiterhin Pigmentdispergatoren der Formel (I),  
worin

$Z^1$  und  $Z^2$  gleich oder verschieden sind und  $C_2-C_{16}$ -Alkyl bedeuten,  
 $R^{24}$  und  $R^{26}$  jeweils Wasserstoff, und  
 $R^{25}$  und  $R^{27}$  Wasserstoff, Methyl, tert.-Butyl, Chlor oder Cyano bedeuten.

30

Die erfindungsgemäßen Pigmentdispergatoren lassen sich nach dem Fachmann bekannten Verfahren herstellen.

Unter Basispigment werden Diketopyrrolopyrrolpigmente oder Mischungen von  
5 Pigmenten, die mindestens ein Diketopyrrolopyrrolpigment enthalten, verstanden, die auch als übliche Pigmentzubereitungen vorliegen können.

Von besonderem Interesse sind Diketopyrrolopyrrolpigmente der Formel (V) als Basispigmente, worin

$R^{21}$  und  $R^{23}$  jeweils Wasserstoff und

10  $R^{20}$  und  $R^{22}$  gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Methyl, tert.-Butyl, Chlor, Cyano oder Phenyl bedeuten.

Bevorzugte Diketopyrrolopyrrolpigmente, die als Basispigmente eingesetzt werden können, sind beispielsweise C.I. Pigment Orange 71, 73, 81 und C.I. Pigment Red  
15 254, 255, 264, 270, 272.

Wenn das Basispigment neben dem Diketopyrrolopyrrolpigment andere Pigmente enthält, so können diese anderen Pigmente die im Colour Index International Fourth Edition Online angeführten sein.

20 Die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen können neben dem a) Basispigment und dem b) Pigmentdispergator noch c) Hilfsmittel enthalten, wie beispielsweise Tenside, nichtpigmentäre und pigmentäre Dispergiermittel, Füllstoffe, Stellmittel, Harze, Wachse, Entschäumer, Antistaubmittel, Extender, Farbmittel zum  
25 Nuancieren, Konservierungsmittel, Trocknungsverzögerungsmittel, Additive zur Steuerung der Rheologie, Netzmittel, Antioxidantien, UV-Absorber, Lichtstabilisatoren, oder eine Kombination davon.

Bevorzugte Pigmentzubereitungen im Sinne der vorliegenden Erfindung bestehen im  
30 wesentlichen aus

a) 50 bis 99,9 Gew.-%, vorzugsweise 55 bis 99,5 Gew.-%, besonders bevorzugt  
60 bis 99 Gew.-%, mindestens eines Basispigments gemäß a),



- b) 0,1 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 15 Gew.-%, mindestens eines, vorzugsweise 1 oder 2, Pigmentdispergators gemäß b),
- c) 0 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 15 Gew.-% an Hilfsmitteln,
- 5 wobei die Anteile der jeweiligen Komponenten auf das Gesamtgewicht der Zubereitung (100 Gew.-%) bezogen sind.

Als Tenside kommen anionische oder anionaktive, kationische oder kationaktive und nichtionische Substanzen oder Mischungen dieser Mittel in Betracht.

10

Als anionaktive Substanzen kommen beispielsweise Fettsäuretauride, Fettsäure-N-methyltauride, Fettsäureisethionate, Alkylphenylsulfonate, Alkyl-naphthalinsulfonate, Alkylphenolpolyglykoethersulfate, Fettalkoholpolyglykoethersulfate, Fettsäureamidpolyglykoethersulfate, Alkylsulfosuccinamate, Alkenylbernsteinsäurehalbester,

- 15 Fettalkoholpolyglykoethersulfosuccinate, Alkansulfonate, Fettsäureglutamate, Alkylsulfosuccinate, Fettsäuresarkoside; Fettsäuren, beispielsweise Palmitin-, Stearin- und Ölsäure; Seifen, beispielsweise Alkalisalze von Fettsäuren, Naphthensäuren und Harzsäuren, beispielsweise Abietinsäure, alkalilösliche Harze, beispielsweise kolophoniummodifizierte Maleinatharze und Kondensationsprodukte
- 20 auf Basis von Cyanurchlorid, Taurin, N,N'-Diethylaminopropylamin und p-Phenylendiamin in Betracht. Besonders bevorzugt sind Harzseifen, d.h. Alkalisalze von Harzsäuren.

- Als kationaktive Substanzen kommen beispielsweise quaternäre Ammoniumsalze, Fettaminoxalkylate, oxalkylierte Polyamine, Fettaminpolyglykoether, Fettamine, von
- 25 Fettaminen oder Fettalkoholen abgeleitete Di- und Polyamine und deren Oxalkylate, von Fettsäuren abgeleitete Imidazoline, und Salze dieser kationenaktiven Substanzen, wie beispielsweise Acetate, in Betracht.

- Als nichtionogene Substanzen kommen beispielsweise Aminoxide, Fettalkoholpolyglykoether, Fettsäurepolyglykolester, Betaine, wie Fettsäureamid-N-propyl-betaine, Phosphorsäureester von aliphatischen und aromatischen Alkoholen, Fettalkoholen oder Fettalkoholpolyglykoethern, Fettsäureamidethoxylate,
- 30 Fettalkohol-alkylenoxid-Addukte und Alkylphenolpolyglykoether in Betracht.

Mit nichtpigmentären Dispergiermitteln sind Substanzen gemeint, die strukturell nicht von organischen Pigmenten abgeleitet sind. Sie werden als Dispergiermittel entweder bereits bei der Herstellung von Pigmenten, oft aber auch bei der Einarbeitung der Pigmente in die zu färbenden Anwendungsmedien, beispielsweise bei der Herstellung von Lacken oder Druckfarben durch Dispergierung der Pigmente in den entsprechenden Bindemitteln, zugegeben. Es können polymere Substanzen sein, beispielsweise Polyolefine, Polyester, Polyether, Polyamide, Polyimine, Polyacrylate, Polyisocyanate, Block-Copolymere daraus, Copolymere aus den entsprechenden Monomeren oder Polymere einer Klasse, die mit wenigen Monomeren einer anderen Klasse modifiziert sind. Diese polymeren Substanzen tragen polare Ankergruppen wie beispielsweise Hydroxy-, Amino-, Imino- und Ammoniumgruppen, Carbonsäure- und Carboxylatgruppen, Sulfonsäure- und Sulfonatgruppen oder Phosphonsäure- und Phosphonatgruppen, und können auch mit aromatischen, nicht pigmentären Substanzen modifiziert sein. Nichtpigmentäre Dispergiermittel können des weiteren auch chemisch mit funktionellen Gruppen modifizierte aromatische, nicht von organischen Pigmenten abgeleitete Substanzen sein. Derartige nichtpigmentäre Dispergiermittel sind dem Fachmann bekannt und zum Teil im Handel erhältlich (z.B. Solsperse®, Avecia; Disperbyk®, Byk-Chemie, Efka®, Efka). Es sollen im Folgenden stellvertretend einige Typen genannt werden, zum Einsatz können jedoch prinzipiell beliebige andere, beschriebene Substanzen kommen, beispielsweise Kondensationsprodukte aus Isocyanaten und Alkoholen, Di- oder Polyolen, Aminoalkoholen oder Di- oder Polyaminen, Polymere aus Hydroxycarbonsäuren, Copolymere aus Olefinmonomeren oder Vinylmonomeren und ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren und -estern, urethanhaltige Polymere von ethylenisch ungesättigten Monomeren, urethanmodifizierte Polyester, Kondensationsprodukte auf Basis von Cyanurhalogeniden, Nitroxylverbindungen enthaltende Polymere, Polyesteramide, modifizierte Polyamide, modifizierte Acrylpolymere, Dispergiermittel mit kammartiger Struktur aus Polyestern und Acrylpolymeren, Phosphorsäureester, von Triazin abgeleitete Polymere, modifizierte Polyether, oder von aromatischen, nichtpigmentären Substanzen abgeleitete Dispergiermittel. Dabei werden diese Grundstrukturen vielfach weitermodifiziert; beispielsweise durch chemische Umsetzung mit weiteren, funktionelle Gruppen tragenden Substanzen oder durch Salzbildung.

Mit pigmentären Dispergiernmitteln sind Pigmentdispergatoren gemeint, die sich von einem organischen Pigment als Grundkörper ableiten und durch chemische Modifizierung dieses Grundkörpers hergestellt werden, beispielsweise  
5 Naphthalin oder Perylen abgeleitete Pigmentdispergatoren, Pigmentdispergatoren mit funktionellen Gruppen, die über eine Methylengruppe mit dem Pigmentgrundkörper verknüpft sind, mit Polymeren chemisch modifizierte Pigmentgrundkörper, Sulfosäure-, Sulfonamid- oder Sulfosäureestergruppen haltige Pigmentdispergatoren, Ether- oder Thioethergruppen haltige Pigmentdispergatoren,  
10 oder Carbonsäure-, Carbonsäureester- oder Carbonamidgruppen haltige Pigmentdispergatoren.

Die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen können als vorzugsweise wässrige Presskuchen zum Einsatz kommen, in der Regel handelt es sich jedoch um feste  
15 Systeme von rieselfähiger, pulverförmiger Beschaffenheit oder um Granulate.

Die erfindungsgemäß erzielbare Verbesserung des Verzugs beruht vermutlich auf einer Modifizierung der Oberflächenstruktur der Basispigmente mit dem Pigmentdispergator. So sind in einer Reihe von Fällen die Wirksamkeit des  
20 Pigmentdispergators und die Qualität der damit erzeugten Pigmentzubereitungen abhängig vom Zeitpunkt der Zugabe des Pigmentdispergators im Herstellungsprozess des Basispigments. Werden mehr als ein Pigmentdispergator eingesetzt, so können sie gleichzeitig oder zu verschiedenen Zeitpunkten zugegeben werden oder können vor der Zugabe gemischt werden.

25 Die Wirksamkeit des Pigmentdispergators kann auch von seiner Teilchengröße und Teilchenform sowie vom Umfang der belegbaren Pigmentoberfläche abhängen. Es kann vorteilhaft sein, den Pigmentdispergator erst im in Aussicht genommenen Anwendungsmedium dem Basispigment zuzufügen. Die jeweilige optimale  
30 Konzentration des Pigmentdispergators muß durch orientierende Vorversuche ermittelt werden, da die Verbesserung der Eigenschaften der Basispigmente nicht immer linear mit der Pigmentdispergatormenge einhergeht.

Die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen können Mischungen von einem oder mehreren, vorzugsweise 1, 2 oder 3, Basispigmenten mit einem oder mehreren, vorzugsweise 1 oder 2, der Pigmentdispergatoren sein.

- 5 Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung einer erfindungsgemäßen Pigmentzubereitung, dadurch gekennzeichnet, daß man den oder die Pigmentdispergator(en) und das oder die Basispigment(e) miteinander mischt oder während ihres Herstellungsprozesses aufeinander einwirken läßt. Der Herstellungsprozeß eines Diketopyrrolopyrrolpigments umfaßt dessen Synthese,
- 10 Feinverteilung und/oder Dispergierung, beispielsweise durch Mahlung, Knetung oder Umfällen, gegebenenfalls Finish, sowie die Isolierung als Preßkuchen oder als trockenes Granulat oder Pulver. Beispielsweise kann der Pigmentdispergator vor, während oder nach einem der üblichen Verfahrensschritte wie beispielsweise der Synthese, Feinverteilungsprozess, Finish, Isolation, Trocknung oder Pulverisierung
- 15 zugegeben werden. So kann beispielsweise eine Zugabe bereits bei der Synthese zu feinen Teilchen führen. Selbstverständlich kann der Pigmentdispergator auch in Teilportionen zu unterschiedlichen Zeiten zugegeben werden.

- Die Zugabe des Pigmentdispergators im Rahmen eines Feinverteilungsprozesses erfolgt beispielsweise vor oder während einer Salzknetung, vor oder während einer Trockenmahlung eines Rohpigments oder vor oder während einer Naßmahlung eines Rohpigments.
- 20

- Gleichfalls bewährt hat sich die Zugabe des Pigmentdispergators vor oder nach einem Finish des Basispigments in wäßrigem oder wäßrig-organischem Medium bei beliebigen pH-Werten oder in organischem Medium.
- 25

- Der Pigmentdispergator kann auch dem vorzugsweise wasserfeuchten Pigmentpreßkuchen vor der Trocknung zugesetzt und eingearbeitet werden, wobei der Pigmentdispergator selbst ebenfalls als Preßkuchen vorliegen kann. Es ist
- 30 weiterhin möglich, Trockenmischungen vom Pulver oder Granulat des Pigmentdispergators mit dem Pulver oder Granulat des Basispigments vorzunehmen, oder die Mischung bei einer Mahlung oder Pulverisierung des Basispigments und des Pigmentdispergators zu erzielen.

Die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen lassen sich zum Pigmentieren von hochmolekularen organischen Materialien natürlicher oder synthetischer Herkunft einsetzen, beispielsweise von Kunststoffen, Harzen, Lacken, Anstrichfarben oder elektrophotographischen Tonern und Entwicklern, sowie von Tinten und

5 Druckfarben.

Hochmolekulare organische Materialien, die mit den genannten Pigmentzubereitungen pigmentiert werden können, sind beispielsweise Celluloseether und -ester, wie Ethylcellulose, Nitrocellulose, Celluloseacetat oder  
10 Cellulosebutyrat, natürliche Harze oder Kunstharze, wie Polymerisationsharze oder Kondensationsharze, beispielsweise Aminoplaste, insbesondere Harnstoff- und Melaminformaldehydharze, Alkydharze, Acrylharze, Phenoplaste, Polycarbonate, Polyolefine, wie Polystyrol, Polyvinylchlorid, Polyethylen, Polypropylen, Polyacrylnitril, Polyacrylsäureester, Polyamide, Polyurethane oder Polyester,  
15 Gummi, Casein, Silikon und Silikonharze, einzeln oder in Mischungen.

Dabei spielt es keine Rolle, ob die erwähnten hochmolekularen organischen Verbindungen als plastische Massen, Schmelzen oder in Form von Spinnlösungen, Lacken, Anstrichstoffen oder Druckfarben vorliegen. Je nach Verwendungszweck erweist es sich als vorteilhaft, die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen als  
20 Blend oder in Form von Präparationen oder Dispersionen zu benutzen. Bezogen auf das zu pigmentierende, hochmolekulare organische Material setzt man die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen in einer Menge von 0,05 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 15 Gew.-%, ein.

25 Die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen sind auch geeignet als Farbmittel in elektrophotographischen Tonern und Entwicklern, wie beispielsweise Ein- oder Zweikomponentenpulvertonern (auch Ein- oder Zweikomponenten-Entwickler genannt), Magnettoner, Flüssigtoner, Polymerisationstoner sowie Spezialtoner.

30 Typische Tonerbindemittel sind Polymerisations-, Polyadditions- und Polykondensationsharze, wie Styrol-, Styrolacrylat-, Styrolbutadien-, Acrylat-, Polyester-, Phenol-Epoxidharze, Polysulfone, Polyurethane, einzeln oder in Kombination, sowie Polyethylen und Polypropylen, die noch weitere Inhaltsstoffe,

wie Ladungssteuermittel, Wachse oder Fließhilfsmittel, enthalten können oder im Nachhinein mit diesen Zusätzen modifiziert werden.

- Des weiteren sind die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen geeignet als
- 5 Farbmittel in Pulver und Pulverlacken, insbesondere in triboelektrisch oder elektrokinetisch versprühbaren Pulverlacken, die zur Oberflächenbeschichtung von Gegenständen aus beispielsweise Metall, Holz, Kunststoff, Glas, Keramik, Beton, Textilmaterial, Papier oder Kautschuk zur Anwendung kommen.
- 10 Als Pulverlackharze werden typischerweise Epoxidharze, carboxyl- und hydroxylgruppenhaltige Polyesterharze, Polyurethan- und Acrylharze zusammen mit üblichen Härtern eingesetzt. Auch Kombinationen von Harzen finden Verwendung. So werden beispielsweise häufig Epoxidharze in Kombination mit carboxyl- und hydroxylgruppenhaltigen Polyesterharzen eingesetzt. Typische Härterkomponenten
- 15 (in Abhängigkeit vom Harzsystem) sind beispielsweise Säureanhydride, Imidazole sowie Dicyandiamid und deren Abkömmlinge, verkappte Isocyanate, Bisacylurethane, Phenol- und Melaminharze, Triglycidylisocyanurate, Oxazoline und Dicarbonsäuren.
- 20 Außerdem sind die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen als Farbmittel in Ink-Jet Tinten auf wässriger und nichtwässriger Basis sowie in solchen Tinten, die nach dem hot-melt-Verfahren arbeiten, geeignet.
- 25 Ink-Jet-Tinten enthalten im allgemeinen insgesamt 0,5 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 1,5 bis 8 Gew.-%, (trocken gerechnet) einer oder mehrerer der erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen.
- 30 Mikroemulsionstinten basieren auf organischen Lösemitteln, Wasser und ggf. einer zusätzlichen hydrotropen Substanz (Grenzflächenvermittler). Mikroemulsionstinten enthalten im allgemeinen 0,5 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 1,5 bis 8 Gew.-%, einer oder mehrerer der erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen, 5 bis 99 Gew.-% Wasser und 0,5 bis 94,5 Gew.-% organisches Lösungsmittel und/oder hydrotrope Verbindung.

"Solvent based" Ink-Jet-Tinten enthalten vorzugsweise 0,5 bis 15 Gew.-% einer oder mehrerer der erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen, 85 bis 99,5 Gew.-% organisches Lösungsmittel und/oder hydrotrope Verbindungen.

- 5 Hot-Melt-Tinten basieren meist auf Wachsen, Fettsäuren, Fettalkoholen oder Sulfonamiden, die bei Raumtemperatur fest sind und bei Erwärmen flüssig werden, wobei der bevorzugte Schmelzbereich zwischen ca. 60°C und ca. 140°C liegt. Hot-Melt Ink-Jet-Tinten bestehen z.B. im wesentlichen aus 20 bis 90 Gew.-% Wachs und 1 bis 10 Gew.-% einer oder mehrerer der erfindungsgemäßen
- 10 Pigmentzubereitungen. Weiterhin können 0 bis 20 Gew.-% eines zusätzlichen Polymers (als "Farbstofflöser"), 0 bis 5 Gew.-% Dispergierhilfsmittel, 0 bis 20 Gew.-% Viskositätsveränderer, 0 bis 20 Gew.-% Plastifizierer, 0 bis 10 Gew.-% Klebrigkeitszusatz, 0 bis 10 Gew.-% Transparenzstabilisator (verhindert z.B. Kristallisation der Wachse) sowie 0 bis 2 Gew.-% Antioxidans enthalten sein.
- 15 Typische Zusatzstoffe und Hilfsmittel sind z.B. in US-PS 5,560,760 beschrieben.

Weiterhin sind die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen auch als Farbmittel für Farbfilter sowohl für die additive wie subtraktive Farberzeugung sowie für elektronische Tinten („electronic inks“) geeignet.

20

Die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen eignen sich hervorragend zum Einfärben von teilkristallinen Kunststoffen. Daher ist ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung die Verwendung der obenbeschriebenen, erfindungsgemäßen Pigmentzubereitung zum verzugsfreien Pigmentieren von

25 teilkristallinen Kunststoffen in der Masse.

Im Sinne der vorliegenden Erfindung bedeutet der Begriff „verzugsfrei“ einen im Vergleich zum unbehandelten Pigment deutlich herabgesetzten Verzug.

- 30 Unter teilkristallinen Kunststoffen werden solche verstanden, welche bei der Erstarrung kleine kristalline Kerne oder Aggregate bilden, manchmal auch nur in Gegenwart von Nukleierungsmitteln (zum Beispiel organischen Pigmenten). Teilkristalline Kunststoffe sind im allgemeinen thermoplastische hochmolekulare organische Materialien mit einem Molekulargewicht ( $M_w$ ) von  $10^4$  bis  $10^8$  g/mol,

bevorzugt  $10^5$  bis  $10^7$  g/mol, und einem Kristallinitätsgrad ( $X_c$ ) von 10 bis 99,9%, bevorzugt von 40 bis 99%, besonders bevorzugt von 80 bis 99%. Bevorzugte teilkristalline Kunststoffe sind Homopolymere, Block- oder statistische Copolymere und Terpolymere von Ethylen, Propylen, Butylen, Styrol und/oder Divinylbenzol, insbesondere Polyolefine, wie Polyethylen (HDPE, MDPE, LDPE), Polypropylen, insbesondere Polyethylen hoher Dichte (HDPE), weiterhin auch Polystyrol, PVC, Polyester, wie Polyethylenterephthalat, Polyamide, wie Nylon 6 und Nylon 66, und thermoplastische Ionomere.

10 Die teilkristallinen Kunststoffe können noch Additive in üblichen Mengen enthalten, wie z.B. Stabilisatoren, optische Aufheller, Füllmittel und Gleitmittel.

Bei der Einfärbung der teilkristallinen Kunststoffe wird die erfindungsgemäße Pigmentzubereitung zweckmäßigerweise in einer Menge von 0,01 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Kunststoffs, eingesetzt. Die Einfärbung selbst kann nach üblichen Methoden, wie z.B. durch Extrusion, erfolgen.

20 Die Prüfung der Verzugsbeeinflussung von Polyolefin durch die erfindungsgemäße Pigmentzubereitung erfolgt an einem Spritzgussfertigteile in Form einer Platte. Nach der Alterung werden die Dimensionen der Platte (Länge, Breite) ausgemessen und so der Verzug ermittelt.

25 Die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen besitzen ein verbessertes Ausblutverhalten laut DIN EN 20105-A03 und eine erhöhte Temperaturbeständigkeit gemäß DIN EN 12877 gegenüber in EP 952183 beschriebenen Mischungen.

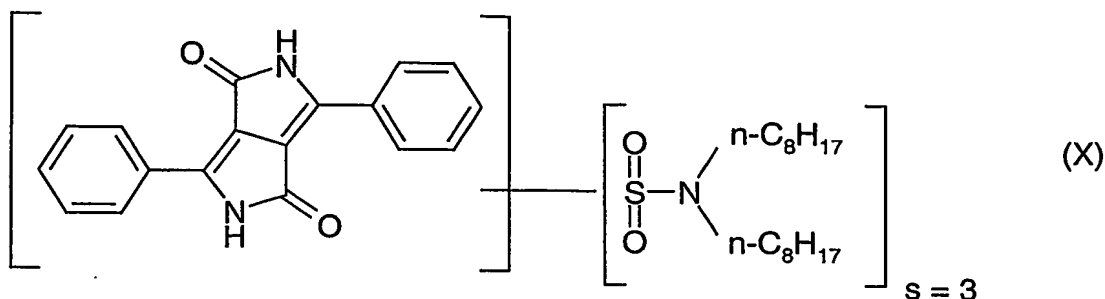
In den folgenden Beispielen bedeuten Prozentangaben Gewichtsprozent, sofern nicht anders angegeben.

30

Beispiel 1



13,5 Teile P.R.254, hergestellt nach dem in EP 94911 offenbarten Verfahren, werden in einer Mischung aus 150 Teilen Wasser und 150 Teilen tert.-Amylalkohol angerührt. Nach Zugabe von 1,5 Teilen Pigmentdispersator der Formel (X),



5

hergestellt gemäß Beispiel 1, wird mit Essigsäure auf pH 5 gestellt und 10 Stunden bei 85°C gerührt. Mit Wasserdampfdestillation wird der Amylalkohol entfernt, die Suspension wird filtriert, der Presskuchen mit Wasser gewaschen, bei 80°C getrocknet und gemahlen. Man erhält 13,6 Teile Pigmentzubereitung.

10

Mit der Pigmentzubereitung werden Polyethylen-Platten (600 g<sup>®</sup>Novolen und 0,6 g Pigmentzubereitung) pigmentiert und der Verzug bestimmt.

15 Methode: Schwindungs-Prüfung organischer Pigmente in Polyethylen im Spritzguss. Als Formplatte dient eine rechteckige Platte mit Filmanguss und den Maßen 60 mal 60 mm. Die Auswertung erfolgt durch Vermessen längs und quer zur Spritzrichtung. Es werden jeweils 10 Spritzlinge hergestellt und vermessen, wobei der jeweilige Durchschnittswert Anwendung findet. Als Nullprobe werden 10 Spritzlinge aus nichtpigmentiertem Kunststoff verwendet. Dabei ist es wichtig, dass dieses Material

20 exakt die gleiche Aufbereitung erfährt wie das pigmentierte System.

20

Die mit der erfindungsgemäßen Pigmentzubereitung pigmentierten Polyethylen-Platten weisen einen deutlich niedrigeren Verzug auf als obiges P.R.254 ohne Pigmentdispersator.

25

Beispiel 2 (Vergleich)

Wenn das P.R.254, hergestellt nach dem in EP 94911 offenbarten Verfahren, mit dem Pigmentdispergator aus DE 19958181, hergestellt gemäß Beispiel 10a, behandelt wird, zeigt diese Pigmentzubereitung einen wesentlich stärkeren Verzug verglichen mit der erfindungsgemäßen Pigmentzubereitung gemäß Beispiel 1.

5

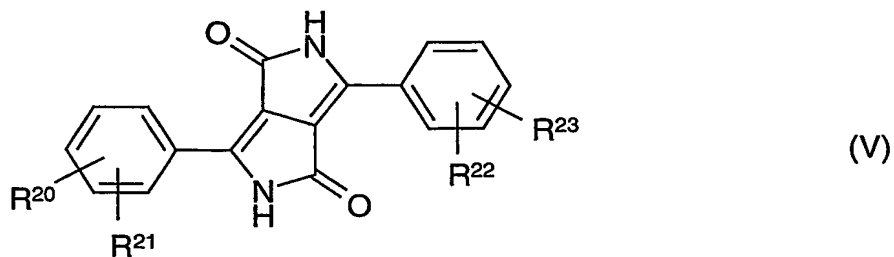
Beispiel 3 (Vergleich)

Das mit dem Pigmentdispergator aus EP 952183 additivierte P.R 254 Chromophtal-Rot 2028 zeigt eine geringere Ausblutechtheit mit einem Wert von 4 laut DIN EN 20105-A03 verglichen mit der erfindungsgemäßen Pigmentzubereitung gemäß

10 Beispiel 1 mit einer Ausblutechtheit von 4-5.

Patentansprüche:

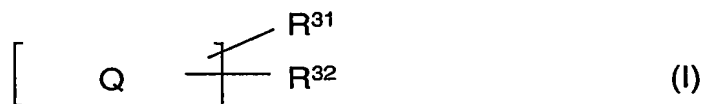
- 1) Pigmentzubereitung, gekennzeichnet durch einen Gehalt an  
a) mindestens einem Diketopyrrolopyrrolpigment der Formel (V) als  
Basispigment,



worin

$R^{20}$ ,  $R^{21}$ ,  $R^{22}$  und  $R^{23}$  unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy, Cyano oder Phenyl bedeuten;  
und

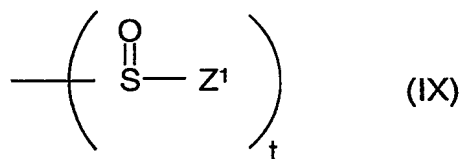
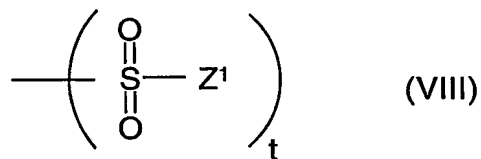
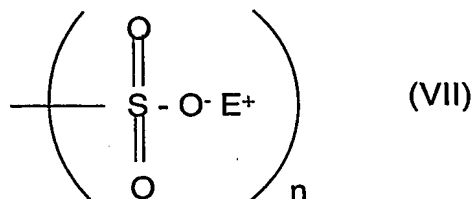
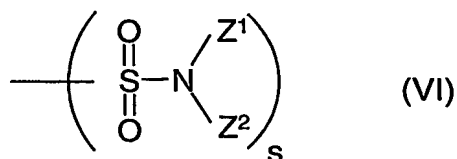
- b) mindestens einem Pigmentdispergator der Formel (I),



worin

$R^{31}$  einen Rest der Formel (VI), (VIII) oder (IX) darstellt,

$R^{32}$  einen Rest der Formel (VII) darstellt,



5

s oder t eine Zahl von 0,1 bis 4,0 darstellen,

n eine Zahl von 0 bis 2 darstellt, mit der Maßgabe, daß n die Zahl 0 darstellt, wenn  $\text{R}^{31}$  einen Rest der Formel (VIII) oder (IX) darstellt,

10

$\text{E}^+$   $\text{H}^+$  oder das Äquivalent  $\text{M}^{m+}/m$  eines Metallkations  $\text{M}^{m+}$  aus der 1. bis 5. Hauptgruppe oder aus der 1. oder 2. oder der 4. bis 8. Nebengruppe des Periodensystems der chemischen Elemente bezeichnet, wobei m eine der Zahlen 1, 2 oder 3 ist; ein Ammoniumion  $\text{N}^+\text{R}^9\text{R}^{10}\text{R}^{11}\text{R}^{12}$ , wobei die

15

Substituenten  $\text{R}^9$ ,  $\text{R}^{10}$ ,  $\text{R}^{11}$  und  $\text{R}^{12}$  unabhängig voneinander jeweils ein Wasserstoffatom,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{30}$ -Alkyl,  $\text{C}_2$ - $\text{C}_{30}$ -Alkenyl,  $\text{C}_5$ - $\text{C}_{30}$ -Cycloalkyl, Phenyl, ( $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ )-Alkyl-phenyl, ( $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ )-Alkyl-phenyl, oder eine (Poly)alkylenoxy-gruppe

der Formel  $-\text{[CH(R}^{80}\text{)-CH(R}^{80}\text{)-O]}_k\text{-H}$  sind, in der k eine Zahl von 1 bis 30 ist und die beiden Reste  $\text{R}^{80}$  unabhängig voneinander Wasserstoff,  $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$  oder, sofern  $k > 1$  ist, eine Kombination davon bedeuten;

und worin als  $\text{R}^9$ ,  $\text{R}^{10}$ ,  $\text{R}^{11}$ , und/oder  $\text{R}^{12}$  ausgewiesenes Alkyl, Alkenyl,

5 Cycloalkyl, Phenyl oder Alkylphenyl durch Amino, Hydroxy, und/oder Carboxy substituiert sein können;

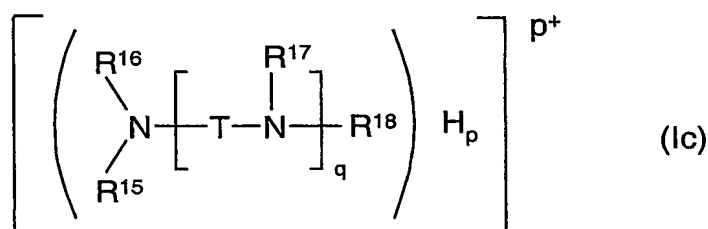
oder wobei die Substituenten  $\text{R}^9$  und  $\text{R}^{10}$  zusammen mit dem quartären N-Atom ein fünf- bis siebengliedriges gesättigtes Ringsystem, das ggf. noch weitere Heteroatome aus der Gruppe O, S und N enthält, bilden können;

10 oder wobei die Substituenten  $\text{R}^9$ ,  $\text{R}^{10}$ , und  $\text{R}^{11}$  zusammen mit dem quartären N-Atom ein fünf- bis siebengliedriges aromatisches Ringsystem, das ggf. noch weitere Heteroatome aus der Gruppe O, S und N enthält und an dem ggf.

zusätzliche Ringe ankondensiert sind, bilden können;

oder worin  $\text{E}^+$  ein Ammoniumion der Formel (Ic) definiert,

15



worin

$\text{R}^{15}$ ,  $\text{R}^{16}$ ,  $\text{R}^{17}$  und  $\text{R}^{18}$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine

(Poly)alkylenoxygruppe der Formel  $-\text{[CH(R}^{80}\text{)-CH(R}^{80}\text{)O]}_k\text{-H}$  bedeuten, in der k eine Zahl von 1 bis 30 ist und die beiden Reste  $\text{R}^{80}$  unabhängig voneinander Wasserstoff,  $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$  oder, sofern  $k > 1$  ist, eine Kombination davon bedeuten;

q eine Zahl von 1 bis 10;

25 p eine Zahl von 1 bis 5, wobei  $p \leq q+1$  ist;

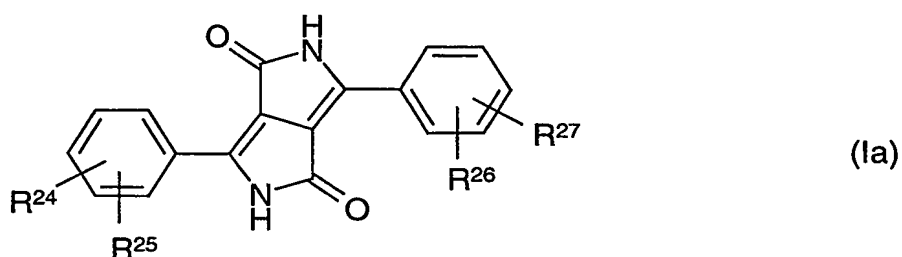
T einen verzweigten oder unverzweigten  $\text{C}_2\text{-C}_6\text{-Alkyl}$ enrest bedeutet; oder worin

— T, wenn  $q > 1$  ist, auch eine Kombination von verzweigten oder unverzweigten  $\text{C}_2\text{-C}_6\text{-Alkyl}$ enresten sein kann;

$Z^1$  und  $Z^2$  gleich oder verschieden sind und Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_{30}$ -Alkyl- oder  $C_1$ - $C_{30}$ -Alkenyl-Reste bedeuten, die linear oder verzweigt und unsubstituiert oder durch Halogen, Hydroxy, Hydroxycarbonyl oder  $C_1$ - $C_6$ -Alkoxy substituiert sind, wobei der Alkenyl-Rest ein- oder mehrfach ungesättigt sein kann, mit der Maßgabe, daß  $Z^1$  und  $Z^2$  nicht gleichzeitig Wasserstoff bedeuten;

und

Q ein Rest einer Diketopyrrolopyrrolverbindung der Formel (Ia) ist,



worin  $R^{24}$ ,  $R^{25}$ ,  $R^{26}$  und  $R^{27}$  unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen,  $(C_1-C_4)$ -Alkyl,  $(C_1-C_4)$ -Alkoxy oder Cyano bedeuten.

2) Pigmentzubereitung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass s oder t gleich 0,2 bis 3,0 und n gleich 0 bis 0,5 sind.

3) Pigmentzubereitung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass  $Z^1$  und  $Z^2$  gleich oder verschieden sind und  $C_2$ - $C_{16}$ -Alkyl bedeuten,  $R^{24}$  und  $R^{26}$  jeweils Wasserstoff, und  $R^{25}$  und  $R^{27}$  Wasserstoff, Methyl, tert.-Butyl, Chlor oder Cyano bedeuten.

4) Pigmentzubereitung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass im Basispigment der Formel (V)

$R^{21}$  und  $R^{23}$  jeweils Wasserstoff, und  $R^{20}$  und  $R^{22}$  gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Methyl, tert.-Butyl, Chlor, Cyano oder Phenyl bedeuten.

5) Pigmentzubereitung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch

gekennzeichnet, dass das Basispigment C.I. Pigment Orange 71, 73, 81, C.I. Pigment Red 254, 255, 264, 270 oder 272 ist.

5 6) Pigmentzubereitung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, bestehend im wesentlichen aus

- a) 50 bis 99,9 Gew.-% mindestens eines Basispigments gemäß a),
- b) 0,1 bis 25 Gew.-% mindestens eines Pigmentdispergators gemäß b), und
- c) 0 bis 25 Gew.-% an Hilfsmitteln,

10 wobei die Anteile der jeweiligen Komponenten auf das Gesamtgewicht der Zubereitung (100 Gew.-%) bezogen sind.

15 7) Verfahren zur Herstellung einer Pigmentzubereitung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man den oder die Pigmentdispergator(en) und das oder die Basispigment(e) miteinander mischt oder während ihres Herstellungsprozesses, umfassend Synthese, Feinverteilung, Dispergierung, gegebenenfalls Finish, sowie die Isolierung als Preßkuchen oder als trockenes Granulat oder Pulver, aufeinander einwirken läßt.

20 8) Verwendung einer Pigmentzubereitung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6 zum Pigmentieren von Kunststoffen, Harzen, Lacken, Anstrichfarben oder elektrophotographischen Tonern und Entwicklern, sowie von Tinten und Druckfarben.

25 9) Verwendung nach Anspruch 8 zum verzugsfreien Pigmentieren von teilkristallinen Kunststoffen in der Masse.

10) Verwendung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass der teilkristalline Kunststoff ein Homopolymer, Block- oder statistisches Copolymer oder Terpolymer von Ethylen, Propylen, Butylen, Styrol und/oder Divinylbenzol ist.

30

11) Verwendung nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass der teilkristalline Kunststoff ein Polyethylen, ein Polypropylen, Polystyrol, PVC, ein Polyester, ein Polyamid oder ein thermoplastisches Ionomer ist.

12) Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass der teilkristalline Kunststoff HDPE, MDPE, LDPE, Polyethylenterephthalat, Nylon 6 oder Nylon 66 ist.

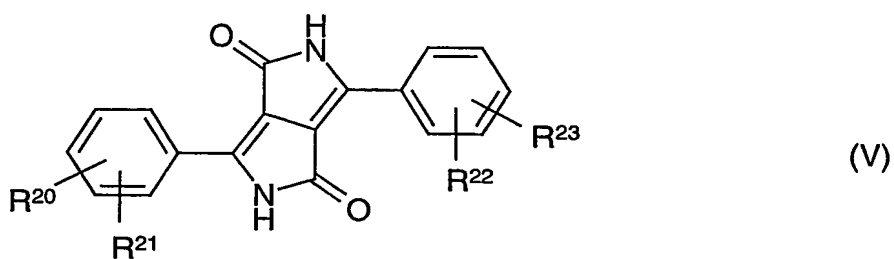


## Zusammenfassung

# Pigmentzubereitungen auf Basis von Diketopyrrolopyrrolpigmenten zum verzugsfreien Pigmentieren von teilkristallinen Kunststoffen

5

Die Erfindung betrifft eine Pigmentzubereitung, gekennzeichnet durch einen Gehalt an a) mindestens einem Diketopyrrolopyrrolpigment der Formel (V) als Basispigment,



und b) mindestens einem Pigmentdispergator auf Basis von sulfonierten Diketopyrrolopyrrolderivaten, sowie ihre Verwendung zum verzugsfreien Einfärben von Kunststoffen.